

33

PCT/JP03/08077

rec'd PCT/PTO 17 DEC 2004

10/520319

26.06.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 6月28日
Date of Application:

REC'D 15 AUG 2003

出願番号 特願2002-189867
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-189867]

WIPO

PCT

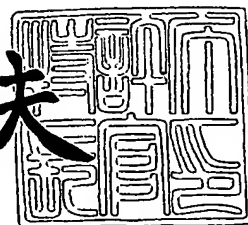
出願人 住友金属建材株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

出証番号 出証特2003-306090!

【書類名】 特許願

【整理番号】 S42X17PJ

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05D 7/14

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市出島西町 2 番地 住友金属建材株式会社堺製造所内

【氏名】 山中 慶一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市出島西町 2 番地 住友金属建材株式会社堺製造所内

【氏名】 阪本 尚生

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市出島西町 2 番地 住友金属建材株式会社堺製造所内

【氏名】 小林 健一郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府堺市出島西町 2 番地 住友金属建材株式会社堺製造所内

【氏名】 松尾 左千夫

【特許出願人】

【識別番号】 000101949

【住所又は居所】 大阪府大阪市西区江戸堀 2 丁目 1 番 1 号

【氏名又は名称】 住友金属建材株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081352

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町4丁目4番2号東山ビル 広瀬
内外特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 広瀬 章一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000365

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0103892

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高温酸化時の耐赤変性に優れた鋼帯とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面粗さ $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ Raの鋼帯の少なくとも片面に、本質的にC、HまたはC、H、OまたはC、H、O、Nからなる有機樹脂の厚み $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ の被膜を有することを特徴とする高温酸化時の耐赤変性に優れた鋼帯。

【請求項2】 鋼帯の表面粗さRaに対する有機樹脂皮膜の厚みTの比(T/Ra)が $0.2 \sim 4.0$ である、請求項1記載の鋼帯。

【請求項3】 有機樹脂被膜が、(a) 合計 $2 \sim 50$ 質量%の少なくとも1種のカップリング剤、および(b) 合計 $2 \sim 80$ 質量%の SiO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Ni-O , Zr-O , Cr_2O_3 および Al_2O_3 から選んだ少なくとも1種の金属酸化物、の一方または両方を含有する、請求項1または2記載の鋼帯。

【請求項4】 有機樹脂被膜が被膜中に分散したワックスを含有し、ワックスの粒径 ϕ と有機樹脂被膜の厚みTとの比(ϕ/T)が $0.5 \sim 5$ であり、ワックスの含有量が電子顕微鏡で被膜表面を観察した時にワックスが占める面積率が $2 \sim 20\%$ となる量である、請求項1～3のいずれかに記載の鋼帯。

【請求項5】 有機樹脂が、大気中 450°C 以下の加熱で燃焼分解するものである、請求項1～4のいずれかに記載の鋼帯。

【請求項6】 有機樹脂被膜の下地に、Ni、CrもしくはFeからなる金属または該金属を主成分とする合金の付着量 $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ のめっき被膜を有する、請求項1～5のいずれかに記載の鋼帯。

【請求項7】 鋼帯のSiおよびAl含有量(質量%)が下記条件:

$$[\text{Si}] \geq 0.02, 0.25 \leq [\text{Si}] + [\text{Al}] \leq 0.55, 0.05 \leq [\text{Al}] - [\text{Si}] \leq 0.35$$

を満たす、請求項1～6のいずれかに記載の鋼帯。

【請求項8】 冷延鋼帯または酸洗熱延鋼帯の少なくとも片面に、本質的にC、HまたはC、H、OまたはC、H、O、Nからなる有機樹脂の厚み $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ の被膜を形成することを特徴とする、高温酸化時の耐赤変性に優れた鋼帯の製造方法。

【請求項9】 鋼帯の表面粗さRaに対する有機樹脂皮膜の厚みTの比(T/Ra)

が 0.2~4.0 である、請求項 8 記載の鋼帯の製造方法。

【請求項10】 鋼帯に、前記被膜を形成する前に、(1) 塩酸、硫酸、硫酸およびこれらの酸の 2 種以上の混酸から選ばれた酸、ならびに(2) Ni、Co、Fe、Zr、Sb、V、Mo、W から選ばれた少なくとも 1 種の金属のイオンを含む酸性溶液、の一方または両方を塗布する前処理を施す、請求項 8 または 9 記載の鋼帯の製造方法。

【請求項11】 冷延鋼帯または酸洗熱延鋼帯に、前記被膜の形成前に Ni、Cr もしくは Fe からなる金属または該金属を主成分とする合金のめっきを施して、付着量 $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ のめっき被膜を形成する請求項 8 ~ 10 のいずれかに記載の鋼帯の製造方法。

【請求項12】 有機樹脂被膜が、(a) 合計 2 ~ 50 質量% の少なくとも 1 種のカップリング剤、および (b) 合計 2 ~ 80 質量% の SiO_2 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Ni-O, Zr-O, Cr_2O_3 および Al_2O_3 から選んだ少なくとも 1 種の金属酸化物、の一方または両方を含有する、請求項 8 ~ 11 のいずれかに記載の鋼帯の製造方法。

【請求項13】 有機樹脂被膜が被膜中に分散したワックスを含有し、ワックスの粒径 ϕ と有機樹脂被膜の厚み T との比 (ϕ/T) が 0.5 ~ 5 であり、ワックスの含有量が電子顕微鏡で被膜表面を観察した時にワックスが占める面積率が 2 ~ 20% となる量である、請求項 8 ~ 12 のいずれかに記載の鋼帯の製造方法。

【請求項14】 有機樹脂が大気中 450 °C 以下の加熱で燃焼分解するものである請求項 8 ~ 13 のいずれかに記載の鋼帯の製造方法。

【請求項15】 請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の鋼帯を酸化性雰囲気中で加熱して、有機樹脂を燃焼分解させることにより得られた、高温耐酸化性に優れた鋼帯。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高温酸化時に、緻密で密着性のよいマグネタイト主体の酸化鉄被膜が生成し、脆くて脱落しやすい赤色の葉状ヘマタイトの生成による赤変が防止された、高温酸化時の耐赤変性に優れた鋼帯とその製造方法に関する。

【0002】

【発明が解決しようとする課題】

冷延鋼帯もしくは酸洗熱延鋼帯は、大気その他の酸素濃度の高い雰囲気中で高温に曝されると、赤錆が発生し、表面が赤変する。この赤錆の正体は、表面の酸化により生成したヘマタイト(Fe_2O_3)であり、鋼帯表面から直立して成長した、厚みまたは径が $1\mu\text{m}$ 前後の葉状または針状の形態をとる（以下、これを葉状ヘマタイトという）。

【0003】

葉状ヘマタイトは非常に脆く、簡単に鋼帯表面から脱落する。従って、葉状ヘマタイトの生成は鋼帯の耐食性の面でも好ましくないが、鋼帯の用途によっては葉状ヘマタイトの生成が許容できない場合がある。例えば、TVブラウン管内部のように真空保持が必要な環境中で使用される鋼帯の場合、葉状ヘマタイトはガスを吸収し易いので、必要な真空度の確保を阻害し、ブラウン管の性能に悪影響を与えることがある。さらに、脱落した葉状ヘマタイトの断片がブラウン管内の電子銃に付着すると電子銃が破損する危険性があるので、ブラウン管の寿命にも影響する。

【0004】

一方、ブラウン管の製造は、内部に電子銃や他の必要な部品を組み込んだ後で、分割されていたガラス管の接合部を融着させる封着工程を含んでいる。この封着は、大気雰囲気下 450°C 程度の温度に30分～2時間加熱することにより行われる。従って、ブラウン管内部に組み込まれた部品も同じ条件で加熱され、部品が鋼製であれば、その際に表面が必然的に高温酸化状況に曝される。

【0005】

この封着工程における高温酸化により葉状ヘマタイトが生成すると、前述したように、ブラウン管の性能・寿命に悪影響があるので、ブラウン管内部に組み込まれる鋼製部品、例えば、インナー磁気シールド、フレーム、シャドウマスクは、ブラウン管内に組み込む前に、予め弱酸化性の高温雰囲気（約 $550\sim 590^\circ\text{C}$ ）で熱処理して、黒化被膜と呼ばれる、マグネタイト(Fe_3O_4)主体の緻密な黒色の酸化鉄被膜を表面に生成させておく。それにより、その後の封着工程で大気中、

450℃程度の温度に加熱されても、黒化被膜がバリアーとなってそれ以上は酸化されず、葉状ヘマタイトの生成が防止される。

【0006】

しかし、黒化処理は、鋼帯そのものではなく、プレス加工後の加工部材に施されるため、ブラウン管の製造メーカー（鋼帯のユーザー）で実施される。鋼帯に予め黒化処理を施しておいても、黒化被膜はプレス加工時に剥離するので、葉状ヘマタイトの防止効果が失われる。そのため、ユーザーが専用の小型の熱処理設備を設置して、プレス加工後に黒化処理を行うことになり、黒化処理はコストが高くなる。

【0007】

従って、黒化処理を不要にするため、高温酸化条件に曝されても、葉状ヘマタイトの生成を確実に防止することができる、高温酸化時の耐赤変性に優れた鋼帯が望まれている。

【0008】

従来は、高温酸化時の葉状ヘマタイトの生成による赤変を防止するには、例えば、上記の黒化処理で使用するような、酸素濃度を管理する特別な熱処理炉で酸化しなければならず、それ以外には防止手段がなかった。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋼帯に予め有機樹脂被膜を形成しておくこと、大気中などの酸化性条件下で高温に曝されても、有機樹脂の燃焼分解により鋼帯表面近傍の酸素濃度が比較的強く抑えられるため、針状もしくは葉状のヘマタイトが生成しにくく、安定してマグネタイト主体の酸化被膜が生成し、耐高温酸化性が維持されることを見出した。即ち、有機樹脂被膜を形成した鋼帯は、高温酸化時には葉状ヘマタイトの生成による赤変が防止され、高温酸化後はマグネタイト主体の酸化鉄被膜が鋼帯表面に形成され、優れた高温耐酸化性を発揮する。

【0010】

本発明は、表面粗さ $0.2 \sim 3 \mu\text{m Ra}$ の鋼帯の少なくとも片面に、本質的に C、H または C、H、O または C、H、O、N からなる有機樹脂の厚み $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$

の被膜を有することを特徴とする高温酸化時の耐赤変性に優れた鋼帯である。

【0011】

この鋼帯は、下記特徴の1または2以上をさらに備えることができる：

- ・鋼帯の表面粗さRaに対する有機樹脂被膜の厚みTの比(T/Ra)が0.2～4.0である、
- ・有機樹脂被膜が、(a) 合計2～50質量%の少なくとも1種のカップリング剤、ならびに(b) 合計2～80質量%のSiO₂, Fe₃O₄, Fe₂O₃, Ni-O, Zr-O, Cr₂O₃ およびAl₂O₃ から選んだ少なくとも1種の金属酸化物、の一方または両方を含有する、
- ・有機樹脂被膜が被膜中に分散したワックスを含有し、ワックスの粒径 ϕ と有機樹脂被膜の厚みTとの比(ϕ /T)が0.5～5であり、ワックスの含有量が電子顕微鏡で被膜表面を観察した時にワックスが占める面積率が2～20%となる量である、

【0012】

- ・有機樹脂が、大気中450℃以下の加熱で燃焼分解するものである、
- ・有機樹脂被膜の下地に、Ni、CrもしくはFeからなる金属または該金属を主成分とする合金の付着量0.1～20 g/m² のめっき被膜を有する、
- ・鋼帯のSiおよびAl含有量(質量%)が下記条件：
$$[\text{Si}] \geq 0.02, 0.25 \leq [\text{Si}] + [\text{Al}] \leq 0.55, 0.05 \leq [\text{Al}] - [\text{Si}] \leq 0.35$$
を満たす。

【0013】

本発明によればまた、冷延鋼帯または酸洗熱延鋼帯の少なくとも片面に、本質的にC、HまたはC、H、OまたはC、H、O、Nからなる有機樹脂の厚み0.1～6 μm の被膜を形成することを特徴とする、高温酸化時の耐赤変性に優れた鋼帯の製造方法も提供される。

【0014】

この方法においても、T/Raの比、有機樹脂被膜および鋼帯組成は、上記の特徴を有することができる。

好ましくは、鋼帯に、前記被膜を形成する前に、(1) 塩酸、硫酸、硫酸および

これらの酸の2種以上の混酸から選ばれた酸、ならびに(2) Ni、Co、Fe、Zr、Sb、V、Mo、Wから選ばれた少なくとも1種の金属のイオンを含む酸性溶液、の一方または両方を塗布する前処理を施す。

【0015】

これに代えて、または加えて、冷延鋼帯または酸洗熱延鋼帯に、前記被膜の形成前にNi、CrもしくはFeからなる金属または該金属を主成分とする合金のめっきを施して、付着量 $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ のめっき被膜を形成してもよい。

【0016】

本発明はまた、上記鋼帯を酸化性雰囲気中で加熱して、有機樹脂を燃焼分解させることにより得られた、高温耐酸化性に優れた鋼帯も提供する。

本発明に係る高温酸化時の耐赤変性に優れた鋼帯は各種の用途に加工素材として使用できるが、例えば、TVブラウン管のインナー磁気シールド、フレーム、シャドーマスクなどのように、従来はプレス加工後に黒化处理という耐高温酸化性を付与する処理を行っていた分野に特に有用であり、高コストの黒化处理を省略することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明に係る高温酸化時の耐赤変性に優れた鋼帯は、表面粗さ $0.2 \sim 3 \mu\text{m Ra}$ の鋼帯の少なくとも片面に、本質的にC、HまたはC、H、OまたはC、H、O、Nからなる有機樹脂の厚み $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ の被膜を形成したものからなる。この有機樹脂被膜は、最初に高温酸化されるまでは、鋼帯を保護して鋼帯に耐食性を付与する。鋼帯が最初に高温酸化されると、有機樹脂被膜は燃焼分解して、鋼帯表面にはマグネタイト主体の高温耐酸化性に優れた被膜が生成する。

【0018】

鋼帯の厚みは、必要な強度と加工性の観点から、 $0.05 \sim 3.0 \text{ mm}$ の範囲内とすることが好ましい。鋼帯の鋼組成は、用途に必要な特性を有するように、用途に応じて選択することができる。例えば、インナー磁気シールド用の鋼帯は、磁気特性に優れたものがよい。

【0019】

但し、高温酸化時に葉状ヘマタイトの発生につながるスケールが生成するのを防止するには、鋼帯の鋼組成におけるSiおよびAl含有量（質量%）が下記条件を満たすことが好ましい：

$$[\text{Si}] \geq 0.02, 0.25 \leq [\text{Si}] + [\text{Al}] \leq 0.55, 0.05 \leq [\text{Al}] - [\text{Si}] \leq 0.35$$

この組成は、例えば、フェロシリコンおよびアルミニウムを添加したキルド鋼により得ることができる。SiおよびAl含有量は好ましくは下記条件を満たす：

$$[\text{Si}] \geq 0.05, 0.30 \leq [\text{Si}] + [\text{Al}] \leq 0.50, 0.10 \leq [\text{Al}] - [\text{Si}] \leq 0.30。$$

【0020】

SiおよびAlは容易に酸素と反応して酸化物となる。この酸化物が優先的に鋼帯表面に形成されると、鋼帯表面に供給される酸素が減少し、酸素量の多いヘマタイトではなく、マグネタイト主体の酸化鉄被膜（スケール）が生成するのを助長する。そのためには、 $[\text{Si}] + [\text{Al}]$ の合計量で0.25～0.55%の範囲が適正である。0.25%未満では葉状ヘマタイトの生成を抑制する効果が不充分であり、0.55%を超えると、マグネタイト主体のスケールは生成するが、その密着性が低下するようになる。

【0021】

また、SiとAlのいずれか一方を単独で添加しても十分な効果が得られず、SiとAlの両方が添加されている必要があり、 $[\text{Si}] \geq 0.02\%$ 、 $0.05\% \leq [\text{Al}] - [\text{Si}] \leq 0.35\%$ の条件も満たすと、適正なマグネタイト主体のスケールになる。

【0022】

この条件を満たす鋼組成とすることにより、ブラウン管付着工程で生成するスケールをマグネタイト主体に制御することができるが、後述する樹脂被膜へのカップリング剤および／または金属酸化物の添加や、前処理もしくは下地処理と併用することで、より高い効果が得られる。

【0023】

有機樹脂被膜は、鋼帯に耐食性を付与するため、鋼帯表面の凹凸を埋めて、鋼帯表面を完全に被覆することが望ましい。そのため、0.1 μm 以上の厚みの被膜が必要である。有機樹脂被膜は一方で、用途によっては、高温酸化時に完全に燃焼分解されることが望ましい。例えば、ブラウン管内に使用するインナー磁気シ

ールド等では、封着工程で有機樹脂被膜が完全に分解除去されないと、残存する被膜が次の脱気工程での熱処理時に燃焼してガスを発生させ、脱気効率を阻害し、ブラウン管の真空度を低下させる。封着工程で行われる、大気中450℃前後で40分程度の加熱により完全に燃焼分解できるように、樹脂被膜の厚みを6 μm 以下とする。樹脂被膜の厚みは、好ましくは0.2~4 μm であり、より好ましくは0.3~3 μm である。

【0024】

鋼帯の表面粗さが3 $\mu\text{m Ra}$ を超えると、表面凹凸を埋めるのに必要な樹脂被膜の厚みが大きくなる。樹脂被膜が表面凹凸を完全に埋めることができないと、耐食性が低下し、錆の発生を防止できない。一方、表面凹凸を完全に覆い尽くそうとして被膜を厚くしすぎると、ブラウン管内での使用の場合、封着工程でガスの発生量が増えるのみならず、前述したように、封着工程後も被膜が残存して脱気効率を阻害する可能性が高くなる。従って、3 $\mu\text{m Ra}$ を超える表面粗さの鋼帯では、耐食性と脱気効率を両立するように被膜厚さを制御することが難しい。

【0025】

鋼帯の表面粗さが小さいと、表面凹凸を埋めるのに必要な樹脂被膜の厚みは小さくて済む。しかし、表面粗さが0.2 $\mu\text{m Ra}$ より小さいと、素材の滑りすぎや密着のため、プレス加工に悪影響が出る。プレス加工工程では、コイル状の素材を巻きほぐし、メジャーロールで送り出して適当な長さに切断した後、打ち抜き加工によりブランクを作製する。この時に素材が滑りすぎると、メジャーロールと素材間でスリップを起こし、正確な長さに素材を切断することができなくなる。また、より一般的なタンデムプレス方式では、打ち抜かれたブランクを重ねてプレス加工場所に搬送し、1枚ずつ剥がしてプレス加工する。この時に素材同士が密着していると、複数枚の素材が一緒にプレス加工されるため、金型を損傷したり、規定された形状に加工できなくなる。

【0026】

以上の理由で、鋼帯の表面粗さを0.2~3 $\mu\text{m Ra}$ とするが、これは好ましくは0.2~2 $\mu\text{m Ra}$ 、より好ましくは0.3~1 $\mu\text{m Ra}$ である。

有機樹脂被膜の厚み(T)は、鋼帯の表面粗さ(Ra)と相関させることが好ましい

。表面凹凸を埋めて耐食性を確保するには、 T/Ra の比を0.2 以上、特に0.4 以上とすることが効果的である。一方、 T/Ra の比が大きくなりすぎると、スポット溶接が阻害されることが判明した。スポット溶接は、鋼帯のプレス加工後の組立てに利用されることが多いので、鋼帯はスポット溶接性を備えることが望ましい。有機樹脂被膜が厚すぎると、溶接電流が流れなかったり（無通電溶接不良）、表面の電気抵抗が高すぎて異常発熱を生じ、溶接チップを損傷することがある。スポット溶接性は、 T/Ra の比が2.5 を超えると低下しはじめ、特に T/Ra 比が4.0 を超えると、著しく悪くなる。従って、 T/Ra 比は 0.2~4.0 の範囲とすることが好ましく、より好ましくは 0.4~2.5 の範囲である。

【0027】

有機樹脂被膜は、本質的にC、HまたはC、H、OまたはC、H、O、Nからなる有機樹脂の被膜であるので、燃焼分解した時に腐食性ガスを発生しない。この有機樹脂被膜は、プレス加工工程で剥離しないような膜強度および密着性を有し、かつブラウン管の封着工程で除去されるように、大気中で450℃に加熱された時に比較的短時間で燃焼分解するものがよい。

【0028】

適当な有機樹脂の例としては、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド樹脂などが挙げられる。

【0029】

有機樹脂被膜は、(a) 合計2~50%の少なくとも1種のカップリング剤、および(b) 合計80%以下の SiO_2 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 $Ni-O$ 、 $Zr-O$ 、 Cr_2O_3 および Al_2O_3 から選んだ少なくとも1種の金属酸化物、の一方または両方をさらに含有することが好ましい。それにより、鋼帯の高温酸化時の耐赤変性がさらに改善される。カップリング剤と金属酸化物は、それぞれ単独で有効であるが、両者を併用するとより効果的である。

【0030】

カップリング剤は、加水分解性の有機基が金属に結合した有機金属化合物であり、鋼帯表面に優先的に反応して、結合する。従来よりカップリング剤は有機樹

脂被膜と基材との密着性を確保するために使用されていたが、本発明者らは、有機樹脂被膜が適量のカップリング剤を含有すると、前述の葉状ヘマタイトの生成を抑制することを見出した。これは、カップリング剤中に含まれる金属元素が鋼帯表面を被覆することで、高温酸化時に過剰な酸素の供給を遮蔽し、葉状ヘマタイトの生成を抑制するのではないかと推測される。

【0031】

カップリング剤は、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤のいずれでもよく、2種以上を併用することも可能である。有機樹脂被膜中のカップリング剤の含有量が2%以下では、上記の効果は実質的に得られない。カップリング剤の含有量が50%を超えると、被膜形成に用いる樹脂液の粘度が増大する。カップリング剤の好ましい含有量は3～25%である。

【0032】

有機樹脂被膜に金属酸化物を添加することは、亜鉛系めっき鋼帯の表面に有機樹脂被膜を施す際に、低温域での耐食性向上の目的でシリカ（例、コロイダルシリカ）を添加することが行われてきた。本発明者らは、シリカに限らず、金属酸化物を有機樹脂被膜中に適量を分散させると、高温酸化時の葉状ヘマタイトの生成が抑制されることを見出した。高温酸化時に有機樹脂被膜が燃焼焼失する過程で、被膜中の金属酸化物は残存し、徐々に鋼帯表面を被覆する。その結果、鋼帯表面は、過剰な酸素が供給されることなく、葉状ヘマタイトの生成が抑制されるものと推測される。このように、被膜中の金属酸化物は、高温酸化時に燃焼分解せず、金属酸化物の状態では鋼帯表面に残留し、強固に密着する。

【0033】

金属酸化物としては、 SiO_2 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 Ni-O 、 Zr-O 、 Cr_2O_3 及び Al_2O_3 から選んだ少なくとも1種を使用することができる。この金属酸化物は、ゾルまたはサブミクロン微粒子の形態で使用する事が好ましい。樹脂被膜中の金属酸化物の含有量は2～80%とする。2%より少なくては、上記効果が実質的に得られず、80%より多量に金属酸化物が存在すると、被膜形成に用いる樹脂液の粘度が上昇しすぎたり、被膜密着性が低下するなどの悪影響が出てくる。金属酸化物

の好ましい含有量は5～50%である。

【0034】

鋼帯に深絞り加工が可能な優れたプレス加工性を付与するため、有機樹脂被膜は被膜中に分散したワックスを含有しうる。その場合、ワックスは、その粒径 ϕ (μm)と有機樹脂被膜の厚み T (μm)との比(ϕ/T)が、 $0.5 \leq \phi/T \leq 5$ の関係を満たす粒径のものを使用する。 ϕ/T 比が5を超えると、ワックスが被膜厚みに対して大きすぎ、ワックスが脱落し易く、プレス加工性の向上効果が得られないばかりでなく、ワックスの脱落によって耐食性も低下する。一方、 ϕ/T 比が0.5より小さいと、ワックスが小さすぎて、ワックス添加によるプレス加工性の向上効果が実質的に得られない。 ϕ/T 比は好ましくは1～3の範囲である。

【0035】

ワックスの含有量は、電子顕微鏡で被膜表面を観察した時にワックスが占める面積率が2～20%となる量とする。この面積率が2%未満ではプレス加工性の改善効果が小さく、20%を超えると素材が滑り易くなって、 R_a が小さすぎる時と同様に、素材の取扱いが困難となる。このワックスの面積率は、好ましくは5～15%の範囲である。

【0036】

ワックスは、樹脂と同様の理由で、C、HまたはC、H、OまたはC、H、O、Nからなるものが好ましい。好ましいワックスは、ポリエチレンワックス、脂肪酸アミドワックスといった合成ワックス、およびパラフィンワックスのような石油系ワックスである。

【0037】

有機樹脂被膜は、着色剤で着色してもよい。着色剤は燃焼した時に腐食性ガスを発生しないものから選択する。

有機樹脂被膜は、母材鋼帯の片面だけに形成してもよいが、好ましくは両面に形成する。

【0038】

次に、本発明の鋼帯の製造方法について説明する。

母材鋼帯

母材となる冷延鋼帯または酸洗熱延鋼帯を用意する。冷延鋼帯は、熱延コイルを、連続冷間圧延機に通して、ほぼ目標の板厚まで冷間圧延することにより製造される。圧延ロールとして表面ダルロールを用いることで、冷間圧延時に鋼帯表面をダル化し、その表面粗さを $0.2 \sim 3 \mu\text{m Ra}$ の範囲内の所定の値に調整することができる。

【0039】

鋼帯の表面粗さは、後で調質圧延を行うことにより調整することもできる。また、表面粗さを比較的大きくしたい場合には、ショットブラスト等で表面粗さを付与することができる。

【0040】

冷間圧延材は、冷間圧延により繊維状に伸ばされた圧延組織を再結晶および粒成長させるために焼鈍することが好ましい。それにより、冷延鋼帯の磁気特性が向上する。焼鈍方法は箱焼鈍と連続焼鈍のいずれでもよい。一般に、この焼鈍は、鋼帯表面の酸化が起らないように N_2 または $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 等の非酸化性雰囲気中で行われ、焼鈍温度は通常は $500 \sim 900^\circ\text{C}$ である。

【0041】

焼鈍した場合の鋼帯の平坦化やストレッチャーストレインの解消のため、および／または表面粗さの調整のため、最後に調質圧延を行うことができる。インナー磁気シールド素材の場合、調質圧延は磁気特性を低下させるので、できるだけ軽微に行うか、あるいは行わない方が望ましい。

【0042】

熱延鋼帯の場合は、熱延で生じた表面酸化膜を除去するために酸洗した鋼帯を使用する。熱延鋼帯の表面粗さは、例えば、仕上げロールの表面粗さにより調整できる。

【0043】

母材鋼帯は、予め前処理してから、有機樹脂被膜を形成することが好ましい。それにより、高温酸化時の葉状ヘマタイトの生成による赤変をさらに防止することができる。その理由は、次のように推測される。

【0044】

一般に鋼表面は微視的には不均一であって、酸化しやすい部分と酸化し難い部分があるため、高温酸化反応も微視的には不均一に進行する。その結果、不均一な厚みの酸化被膜が生成すると同時に、葉状ヘマタイトが成長し、外観は赤錆で粉がふいたような状態になる。この葉状ヘマタイトは、前述したように、簡単に脱落す、例えば、ブラウン管の寿命に悪影響を及ぼす。

【0045】

前処理により鋼表面を微視的に均一にしておけば、高温酸化反応も微視的に均一に進行するため、樹脂の燃焼分解で生ずる比較的穏やかな酸化環境により、葉状ヘマタイトの生成がより効果的に防止され、黒色のマグネタイト主体の被膜が生成し易くなる。

【0046】

この効果を得るため、前処理は、(1) 塩酸、硫酸、硫酸、およびこれらの酸の2種以上の混酸から選ばれた酸、または(2) Ni、Co、Fe、Zr、Sb、V、Mo、Wから選ばれた少なくとも1種の金属のイオンを含む酸性溶液、のいずれかを使用し行う。

【0047】

(1) の酸による前処理は、鋼帯表面の不活性な個所を除去し、均一化する。一方、(2) の金属イオンを含む酸性溶液による前処理は、活性な個所を金属イオンで補修し、表面を均一化する。(1) と(2) のいずれも、単独処理で効果があるが、両者を併用すれば効果はより向上する。その場合、(1) と(2) のいずれを先に実施してもよく、間に水洗を行う必要はないが、水洗することも可能である。

【0048】

前処理は、(1) または(2) の溶液を鋼帯に塗布することにより行われる。塗布は、浸漬、噴霧、ロール塗布など、任意の好都合な方法で実施することができるが、最も簡便なのは浸漬である。前処理に用いる処理液の温度は、室温～85℃程度がよく、処理液濃度は、(1) の酸の場合は 0.2～3%、(2) の金属イオンを含む酸性溶液の場合は 0.2～50%の範囲が適当である。(2) の溶液は、例えば、金属の硫酸塩、塩酸塩または硝酸塩の水溶液でよく、必要に応じて酸を添加し、溶液 pH を 2～5 の範囲に調整することが好ましい。浸漬塗布の場合の浸漬時

間は1秒以下から10秒程度とすることが好ましい。

【0049】

前処理した鋼帯は、水洗してから、または水洗せずに、有機樹脂被膜を形成することができる。前処理後に水洗すると、特に(1)と(2)の両方の前処理を併用した場合に、封着工程での葉状ヘマタイト生成の抑制効果が向上することがある。鋼帯の水洗は、どの場合でも、温水(例、60~90℃)を使用した湯洗とする方が効果的である。

【0050】

上記前処理は、最初に鋼帯をアルカリ脱脂した後に実施することが好ましい。アルカリ脱脂は、鋼帯表面に付着している油分や汚れを落とし、樹脂を鋼帯表面に付着しやすくする。そのため、形成された有機樹脂被膜の密着性が高まる。但し、アルカリ脱脂は高温酸化反応にはほとんど影響しないので、アルカリ脱脂を省略しても、葉状ヘマタイトの生成を防止することができる。前処理が酸性の処理であるので、アルカリ脱脂した場合には、その後に鋼帯を水洗してから前処理を行う。なお、上記の前処理の後にアルカリ脱脂を行うと、前処理の効果が失われるので、アルカリ脱脂は前処理の前に行う。

【0051】

鋼帯表面を微視的に均一にするために、上記前処理に代わって、鋼帯表面に下地処理として、金属めっきを施してもよい。下地に金属めっきを施すと、鋼帯表面の不均一性が改善される上、鋼帯表面が金属で被覆されるため、カップリング剤や金属酸化物を被膜に含有させるとの同様の効果もあり、葉状ヘマタイトの生成を効果的に抑制することができる。

【0052】

下地処理として金属めっきを施した場合には、前述した前処理は必要ないが、めっき後に前処理を実施することも可能である。

金属めっきとしては、Ni、CrもしくはFeからなる金属または該金属を主成分とする合金のめっきを使用することができ、めっき付着量は $0.1\sim 20\text{ g/m}^2$ の範囲内が適当である。この下地めっき被膜は、電気めっきにより形成することが好ましいが、無電解めっき等の他のめっき法も可能である。従来技術として説明した

Niめっきとは異なり、この金属めっき後に焼鈍は行わない。

【0053】

有機樹脂被膜の形成

厚み 0.1～6 μm の有機樹脂被膜を鋼帯に形成する。有機樹脂被膜は、常法に従って、樹脂液の塗布と焼付けにより形成することが好ましい。しかし、樹脂によっては、光硬化や常温乾燥といった他の乾燥方法も採用できる。樹脂液は溶剤系でも水系でもよく、溶液型でも分散または乳化型でもよい。環境面からは水系樹脂液を使用することが好ましい。

【0054】

有機樹脂被膜が、前述したカップリング剤および金属酸化物の一方もしくは両方、ならびに／またはワックスを含有する場合には、これらの添加成分をそれぞれ適正な量で樹脂液に添加し、溶解または分散させる。

【0055】

樹脂液の塗布は、生産効率や被膜厚さの制御の観点から、ロール塗布とすることが多いが、カーテンフロー塗布、噴霧塗布、浸漬等の他の塗布法も採用できる。焼付けは、樹脂種に応じて被膜の硬化に必要な温度で行う。

【0056】

以上の各処理工程は、母材鋼帯に対して連続的に（1ラインで）実施することが操業効率の点で好ましい。

【0057】

【実施例】

（実施例1）

表1に示す組成（残部；Feおよび不可避不純物）を用いて、熱間圧延と冷間圧延により、厚み0.15 mm の冷延鋼帯を製造した。この冷延鋼帯を、連続焼鈍設備にて N_2 雰囲気中で800 $^{\circ}\text{C}$ ×5秒保持の熱処理により焼鈍した後、調質圧延した。この調質圧延に使用するロールと圧延条件を変化させて表面粗さの異なる冷延鋼帯を作製した。

【0058】

【表 1】

元素	C	Si	Mn	P	S
質量%	0.002	0.01	0.25	0.009	0.003

【0059】

本例では、表面粗さ0.5 μm Raの冷延鋼帯に、連続ラインで、表2に示す前処理を施した後、その両面に樹脂液のロール塗装と焼き付けにより、厚み1.7 μm のウレタン系有機樹脂被膜（添加成分を含有せず）を形成した。

【0060】

表2に記載した各処理の条件は次の通りであった：

アルカリ脱脂：水酸化ナトリウム1%、60℃、2秒浸漬；

湯洗：水温80℃、2秒浸漬；

溶液①：硫酸1%、60℃、2秒浸漬；

溶液②：硫酸ニッケル10%（pH 4）、60℃、2秒浸漬。

【0061】

使用した樹脂液は、市販の水系ウレタン塗料用の樹脂液であり、塗装後の焼き付け条件は約120℃の温度で10秒間であった。焼き付け後、鋼帯を空冷し、コイルに巻いた。

【0062】

得られた各鋼帯について、塗装性と赤変性を次のように調査した。

塗装性

塗装焼き付けした素材の仕上がり外観を目視で観察し、塗りムラの有無を評価した。また、この素材をアルコールまたはトリクロロエチレンで超音波洗浄し、洗浄後に塗膜の脱落の有無を調べ、塗膜の密着性を評価した。

【0063】

◎：塗りムラがなく、超音波洗浄で塗膜の脱落がない、

○：わずかに塗りムラが発生するが、ハジキではなく、超音波洗浄で塗膜の脱落がない、

×：ハジキが発生する著しい塗りムラとなり、超音波洗浄でも塗膜の脱落があ

る。

【0064】

赤変性

塗装焼き付けした素材に大気中で450℃×120分の加熱処理を行い、加熱処理後の赤変（葉状ヘマタイト発生）の程度を顕微鏡および目視で評価した。

【0065】

◎：全く赤変しない（目視でも顕微鏡でも赤変を認識できない）、

○：ほとんど赤変しない（目視では赤変をほとんど認識できない）、

△：わずかに赤変する（目視でごくわずかな赤変を認識できる）、

×：著しく赤変する（葉状ヘマタイトが粉状になっていて、目視でも明確に赤変を確認できる）。

【0066】

【表2】

試験No.	塗装前の処理手順				塗装性	赤変性
	アルカリ脱脂⇒	湯洗⇒	溶液①⇒	湯洗		
1	アルカリ脱脂⇒	湯洗⇒	溶液①⇒	湯洗	◎	△
2	アルカリ脱脂⇒	湯洗⇒	溶液①		◎	△
3	アルカリ脱脂⇒	湯洗			◎	×
4	アルカリ脱脂				◎	×
5	アルカリ脱脂⇒	湯洗⇒	溶液②⇒	湯洗	◎	△
6	アルカリ脱脂⇒	湯洗⇒	溶液②		◎	△
7	アルカリ脱脂⇒	湯洗⇒	溶液①⇒溶液②⇒	湯洗	◎	○
8	アルカリ脱脂⇒	湯洗⇒	溶液①⇒溶液②		◎	△～○

【0067】

表2からわかるように、溶液①または②を用いて前処理を行うと、赤変性が改善され、溶液①と②の両方で前処理すると、赤変性がさらに改善される。従って、これらの前処理は高温酸化時の葉状マタイト（赤錆）の生成による赤変を防止する効果がある。アルカリ脱脂のみでは、葉状ヘマタイトの生成をまったく防止できない。塗装性はいずれの場合も良好である。

【0068】

(実施例 2)

実施例 1 と同様にして、前処理した冷延鋼帯にウレタン系有機樹脂被膜を形成した。使用した冷延鋼帯、前処理方法、および樹脂被膜厚みは実施例 1 と同様であった。表 3 には、実施例 1 と同様にして評価した塗装性と赤変性の試験結果も示す。

【0069】

本例では、前処理は表 3 に示す手順で実施し、有機樹脂被膜としては、表 3 に示すように、

- ・有機樹脂のみ (A)、
- ・カップリング剤 B を含有 (A+B)、
- ・金属酸化物 C を含有 (A+C)、
- ・カップリング剤 B と金属酸化物 C の両方を含有 (A+B+C)、

の 4 種類を形成した。

【0070】

有機樹脂 A は、参考例 1 と同じ市販の水系ウレタン系塗料用の樹脂液であり、カップリング剤 B はシランカップリング剤 (γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) であり、金属酸化物 C はコロイダルシリカであった。添加量は、樹脂液中の全固形分に基づいて、B が 20%、C が 30% であった。

【0071】

【表 3】

試験No.	塗装前の処理手順				有機樹脂被膜	塗装性	赤変性
1	アルカリ 脱脂⇒	湯洗⇒	溶液①⇒	湯洗	A	◎	△
					A + B	◎	○
					A + C	◎	○
					A + B + C	◎	◎
3	アルカリ 脱脂⇒	湯洗			A	◎	×
					A + B	◎	△
					A + C	◎	△
					A + B + C	◎	○～△
5	アルカリ 脱脂⇒	湯洗⇒	溶液②⇒	湯洗	A	◎	△
					A + B	◎	○
					A + C	◎	○
					A + B + C	◎	◎
7	アルカリ 脱脂⇒	湯洗⇒	溶液①⇒ 溶液②⇒	湯洗	A	◎	○
					A + B	◎	◎
					A + C	◎	◎
					A + B + C	◎	◎

【0072】

表3から、有機樹脂被膜がカップリング剤Bまたは金属酸化物Cの一方を含有すると、赤変性（葉状ヘマタイトの生成防止）が改善され、BとCの両方を含有すると赤変性がさらに改善されることがわかる。その結果、酸または酸性水溶液による前処理を行わない、アルカリ脱脂のみの鋼帯に有機樹脂被膜を形成した場合でも、赤変性が改善される。

【0073】

赤変性が最も良好な◎であったサンプルについて、赤変性試験で加熱処理された試験片の表面被膜の状況をX線回折により調べた。その結果、X線回折図には、マグネタイト(Fe_3O_4) および地鉄(Fe)に帰属される回折ピークのみが現れ、加熱処理でマグネタイト主体の被膜が生成したことが確認された。

【0074】

(実施例3)

表2および3の試験No.1に記載のA + B + Cの有機樹脂被膜の条件に、さらに各種粒径のワックスを異なる量で添加して、有機樹脂被膜を形成した。

【0075】

即ち、表面粗さ0.5 $\mu\text{m Ra}$ の冷延鋼帯を、アルカリ脱脂⇒湯洗⇒溶液①（硫酸

溶液) 塗布⇒湯洗の順で連続的に前処理した。その後、同じライン内で、樹脂液をロール塗装した後、実施例 1 と同様に焼き付けて、塗膜厚みの異なる鋼帯を得た。

【0076】

使用した樹脂液は、参考例 1 で使用したのと同じウレタン系樹脂液であり、市販の水系塗料用樹脂液を利用した。この樹脂液に、ワックスに加えて、樹脂液中の全固形分に基づいて、参考例 2 と同じ種類および量で、シランカップリング剤とコロイダルシリカを添加した。

【0077】

表 4 に、使用したワックスの粒径 (ϕ)、有機樹脂被膜の厚み (T)、 ϕ/T の比、ワックス粒の面積率 (D)、および深絞りである円筒絞り試験で評価したプレス加工性の結果を示す。

【0078】

ワックス粒の面積率 (D) は、有機樹脂被膜の表面を電子顕微鏡 (SEM) で観察した際に確認できるワックス粒の面積率である。

円筒絞り試験は、パンチ径 50 mm、パンチ肩 R 2 mm、ダイス肩 R 2 mm、しわ押さえ力 500 kgf、絞り比 1.8 で実施し、問題なく加工できる場合を○、割れる場合を×と評価した。

【0079】

【表 4】

供試材	ワックス 粒径 ϕ (μm)	被膜厚み T (μm)	ϕ/T	ワックス 面積率D (%)	深絞り プレス 加工性
A	1.0	0.5	2	10	○
B	0.5	0.2	5	9	○
C	2.0	4.0	0.5	11	○
D	1.0	2.5	0.4*	10	×
E	0.5	1.7	0.3*	8	×
F	4.0	0.7	5.7*	10	×
G	1.0	0.7	1.4	10	○
H	1.0	0.7	1.4	2	○
I	1.0	0.7	1.4	20	○
J	1.0	0.7	1.4	1*	×
K	1.0	0.7	1.4	22*	×

*好ましい範囲外

【0080】

表 4 から、ワックスの ϕ/T 比が 0.5～5 の範囲内で、ワックスの面積率が 2～20% の範囲内であると、鋼帯は深絞り可能な優れたプレス加工性を示すことがわかる。

【0081】

(実施例 4)

表面粗さの異なる各種の冷延鋼帯を、参考例 1 の表 2 の試験 No. 7 に従って、アルカリ脱脂⇒湯洗⇒溶液①（硫酸溶液）塗布⇒溶液②（硫酸ニッケル溶液）塗布⇒湯洗の順で連続処理した。その後、同じライン内で、樹脂液をロール塗装した後、実施例 1 と同様に焼き付けて、鋼帯表面に有機樹脂被膜を形成した。

【0082】

使用した樹脂液は、ウレタン系樹脂液またはウレタン系とアクリル系の混合樹脂液であり、市販の水系塗料用樹脂液を利用した。一部の樹脂液には、金属酸化物としてシリカゾルを添加した。

【0083】

表5に、冷延鋼帯の表面粗さ(Ra)、樹脂種、樹脂被膜厚み(T) およびT/Raの比を示す。

これらの鋼帯のプレス加工性、スポット溶接性、耐食性、および被膜燃焼性を、次のようにして調査した。これらの試験結果も表5に併記する。

【0084】

プレス加工性

アンコイラーを備えたプレス加工設備を使用し、コイル巻きされた鋼帯をメジャーロールで送りだしながら、打ち抜きと曲げ加工金型または絞り加工金型によるプレス加工を行なった。

【0085】

従来材以外の試験では、このプレス加工時の材料の送り出し時のメジャーロールでの滑りや、打ち抜き加工されたブランクの剥離性（重ねた状態で搬送されたブランクが密着して剥がれず、複数枚のブランクが重なったままプレス加工機に搬送されてしまうかどうか）により、プレス加工性を次のように評価した。

【0086】

○：メジャーロールで材料を送り出す際に滑りを起こさずに所定の長さの材料を送り出すことができ、打ち抜き加工後のブランクの剥離性が良好で、一連のプレス加工工程において全く問題が発生しない；

△：メジャーロールで材料を送り出す際の滑りはないが、打ち抜き加工後に複数枚のブランクがプレス加工機に搬送されるトラブルが発生する傾向がある；

×：メジャーロールで材料を送り出す際に滑りが発生し、一連のプレス加工工程を安定して操業できない。

【0087】

スポット溶接性

実際の使用条件は素材ユーザー毎に多少の差があるため、平均的な条件として、下記の条件でスポット溶接を行い、溶接の状態（無通電の有無、チリの発生、大きさ、連続打点時の電極チップの損耗等）を調べた。

【0088】

チップ：上下共、先端形状は5mm径の球頭、純Cu製

荷重： 5 kgf

電流： 600 A

サイクル：6サイクル

○：10000 打点以上（正常に通電してナゲットを形成し、チップの損耗が少なく、良好に溶接できる打点数）、

△：5000～10000 打点、

×：5000打点未満で正常な溶接ができなくなる。

【0089】

耐食性

鋼帯を50 mm ×100 mmの大きさに切断して得た試験片を、表面に一般的な鋼板用防錆油（鉍油系）を塗布してから標準的な条件下で脱脂洗浄した後、大気暴露試験に供した。大気暴露試験は、雨などで試験片が濡れない環境で30日間実施した。30日後の試験片の錆発生状況により、次のように耐食性を判定した。

【0090】

○：錆が全く発生しない、

△：やや点錆が発生

×：かなりの錆が発生。

【0091】

観察期間を30日までとしたのは、高温酸化されるインナー磁気シールド等のの生産工程では、何らかの事故が無い限りは、それ以上の保管期間を必要としないこと、大気暴露試験の環境が、実際の使用現場の環境より腐食性の高い状態であることから、30日間の観察期間で妥当であると判断できたからである。

【0092】

被膜燃焼性

上記と同じ試験片の表面に一般的な鋼板用防錆油（鉍油系）を塗布してから、冷延鋼板が脱脂しうる範囲で可及的に短い脱脂洗浄時間で脱脂洗浄を行った。その後、大気雰囲気中で450℃に40分間加熱した。この加熱条件は、ブラウン管の封着工程を想定して設定したものである。加熱後の試験片の表面の樹脂の残存を、

EPMAによる分析で判定した。また、上記加熱処理中のガス発生量を経時的に測定し、封着工程中にガスの発生が終了するかどうかを確認すると共に、ガスサンプルをTG-MS 法およびPyro-GC-MS法により分析して、S、Cl、F等を含有する腐食性ガスの発生の有無についても調べ、次のように判定した。

【0093】

○：上記条件での加熱処理後に樹脂が残存せず、加熱処理中にガスの発生が終了し、かつ腐食性ガスの発生がなかった場合、

×：樹脂の残存が認められるか、加熱処理中にガスの発生が終了しなかったか、または腐食性ガスが発生した場合。

【0094】

【表5】

試験 No	表面粗さ Ra (μm)	有機樹脂皮膜 (厚み: μm)			プレス 加工性	ボルト 溶接性	耐 食 性	燃被 焼膜 性
		樹脂種	厚み T	T/Ra				
1	0.21	ウレタン系	2.20	10.48*	○	×	○	○
2	0.42	"	2.00	4.76*	○	×	○	○
3	0.80	"	2.30	2.88	○	△	○	○
4	0.97	"	2.30	2.37	○	○	○	○
5	1.20	"	2.10	1.75	○	○	○	○
6	3.00	"	2.00	0.67	○	○	○	○
7	0.23	"	0.30	1.30	○	○	○	○
8	0.95	"	1.50	1.58	○	○	○	○
9	1.21	"	3.20	2.64	○	△	○	○
10	1.15	"	5.00	4.35*	○	×	○	○
11	0.92	"	0.80	0.87	○	○	○	○
12	1.77	"	3.20	1.81	○	○	○	○
13	0.85	ウレタン+アクリル系	0.90	1.06	○	○	○	○
14	1.52	ウレタン+アクリル系	2.80	1.84	○	○	○	○
15	1.10	ウレタン系+SiO ₂ (5%)	2.20	2.00	○	○	○	○
16	0.97	ウレタン系+SiO ₂ (50%)	1.90	1.96	○	○	○	○
17	0.12*	ウレタン系	2.00	16.67*	×	×	○	○
18	0.17*	"	2.20	12.94*	△~×	×	○	○
19	0.85	"	0.10	0.12*	○	○	×	○
20	0.92	"	5.70	6.20*	○	×	○	×
21	0.87	"	6.80*	7.82*	○	×	○	×
22	0.45	冷延鋼板裸	0*	0*	○	○	×	○
23	0.65	ウレタン系	0.07	0.10*	○	○	×	○
24	0.52	"	0.06	0.12*	○	○	×	○
25	0.43	"	0.06	0.15*	○	○	×	○
26	0.77	"	0.08	0.10*	○	○	×	○
27	0.50	"	0.15	0.30	○	○	△	○
28	0.44	"	0.15	0.35	○	○	△	○
29	0.41	"	0.16	0.38	○	○	△	○
30	0.32	"	0.06	0.20	○	○	△	○
31	0.20	"	0.05	0.25	○	○	△	○
32	0.39	"	0.18	0.45	○	○	△	○
33	0.47	"	0.23	0.48	○	○	△	○
34	0.25	"	0.15	0.60	○	○	○	○
35	0.22	"	0.12	0.55	○	○	○	○
36	0.38	"	0.25	0.67	○	○	○	○
37	0.47	"	0.29	0.62	○	○	○	○
38	0.41	"	0.21	0.52	○	○	○	○
39	0.81	"	2.43	3.00	○	△	○	○
40	0.52	"	1.72	3.30	○	△	○	○
41	0.33	"	1.16	3.50	○	△	○	○
42	0.41	"	1.64	4.00	○	△	○	○
43	3.32*	"	2.10	0.63	○	○	×	○

*好ましい範囲外

【0095】

表5からわかるように、鋼帯の表面粗さが0.2 μm Raより小さいとプレス加工

性が劣化し、 $3\mu\text{m Ra}$ より大きいと耐食性が劣化する。スポット溶接性は、 T/Ra 比が2.5より大きくなると低下し始め、4より大きくなると著しく悪くなる。 T/Ra 比が0.4より小さいと、耐食性が低下しはじめ、特に T/Ra 比が0.2未満であると耐食性が著しく低下する。

【0096】

本発明に従って、有機樹脂被膜に金属酸化物を含有させると、実施例1に示したように高温酸化時の赤変性が改善されるが、本例で調べた特性に関して、金属酸化物が特性を阻害することはなかった。

【0097】

(実施例5)

表6に示す組成(残部:Feおよび不可避不純物)の低炭アルミキルド鋼a~eを用いて、熱間圧延と冷間圧延により、表面粗さ $0.5\mu\text{m Ra}$ 、厚み 0.15mm の冷延鋼帯を得た。この冷延鋼帯を連続焼鈍設備にて N_2 雰囲気中で $800^\circ\text{C} \times 5$ 秒保持の熱処理により焼鈍した。

【0098】

この冷延鋼帯を、表2の試験No.3に従って、アルカリ脱脂⇒湯洗の手順で前処理した。各処理条件は実施例1と同様であった。

前処理した冷延鋼帯の両面に、実施例1と同様にして厚み $1.7\mu\text{m}$ のウレタン系有機樹脂被膜を形成して、鋼帯を作製した。

【0099】

こうして得られた鋼帯の試験片に対し、ブラウン管の封着工程を模して、大気中 450°C に120分間加熱する熱処理を施し、熱処理後のスケールの密着性をセロテープ(R)での剥離試験により次の基準で評価した。また、外観の赤変性を上記実施例1と同様の基準で評価した。それらの結果も表6に併せて示す。

【0100】

スケールの密着性

○:スケールの密着が良好で、全く剥離しない、

△:わずかに剥離する場合がある、

×:層間剥離が発生し、スケールがフィルム状に剥離する。

【0101】

【表6】

記号	鋼組成 (質量%)								密着性	赤変性
	C	Si	Mn	P	S	Al	Si+Al	Al-Si		
a	0.002	0.1	0.27	0.09	0.003	0.3	0.4	0.2	○	○
b	0.003	0.005*	0.27	0.08	0.005	0.001	0.006*	-0.004*	○	×
c	0.003	1.0	0.26	0.10	0.003	0.001	1.001*	-0.999*	×	○
d	0.002	0.15	0.28	0.09	0.004	0.1	0.25	-0.05*	△	△
e	0.002	0.3	0.27	0.09	0.004	0.35	0.65*	0.05	×	○~△

*好ましい範囲外

【0102】

表6から、鋼組成が、本発明の好適態様に従って、下記条件:

$$[\text{Si}] \geq 0.02, 0.25 \leq [\text{Si}] + [\text{Al}] \leq 0.55, 0.05 \leq [\text{Al}] - [\text{Si}] \leq 0.3$$

の全てを満たすと、高温酸化時に密着性がよく、マグネタイト主体の酸化鉄被膜(スケール)が生成することがわかる。

【0103】

【発明の効果】

本発明により、従来は、酸素雰囲気調整が可能な特殊な熱処理炉を使用した黒化被膜の形成によって初めて可能であった、高温時の耐赤変性を、有機樹脂被膜の形成という簡便な手段で鋼帯に付与することができる。それにより、プレス加工を支障なく実施でき、プレス加工後も十分な耐食性を示すと同時に、高温酸化時には、有害なガスを発生させずに樹脂被膜が完全に燃焼分解され、葉状ヘマタイトの生成を防止して、黒化被膜に似たマグネタイト主体の酸化被膜が形成され、鋼帯にはその後の酸化に耐える高温耐食性が付与される。

【0104】

従って、本発明の鋼帯は、従来はプレス加工後に黒化处理を必要としていた用途に特に有用であり、費用のかかる黒化处理が不要となるので、経済的効果が高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プレス加工性、耐食性、スポット溶接性に優れ、ブラウン管封着工程で被膜が完全に燃焼分解され、ヘマタイト（赤錆）を生ずることなく、黒化被膜に似た耐食性のよい被膜を形成できる、プレス加工後の黒化処理を不要にする鋼帯を提供する。

【解決手段】 表面粗さ $0.2 \sim 3 \mu\text{m Ra}$ の冷延鋼帯または酸洗熱延鋼帯を、好ましくは酸水溶液または金属イオン含有酸性水溶液で前処理した後、その表面に本質的にC、HまたはC、H、OまたはC、H、O、Nからなる有機樹脂の厚み $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ の被膜を形成する。

認定・付加情報

特許出願の番号

特願 2002-189867

受付番号

50200951726

書類名

特許願

担当官

第四担当上席

0093

作成日

平成14年 7月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 6月28日

次頁無

特願 2002-189867

出願人履歴情報

識別番号

[000101949]

1. 変更年月日
[変更理由]

1997年11月18日

名称変更

住所変更

住 所
氏 名

大阪市西区江戸堀2丁目1番1号
住友金属建材株式会社

2. 変更年月日
[変更理由]

2002年11月22日

住所変更

住 所
氏 名

兵庫県尼崎市扶桑町1番21号
住友金属建材株式会社